Umwandlung der β,β-Diphenylpropionsäure in Derivate des Indens.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

ACAD
LUGD.BAT.
BIBL.

vorgelegt von

Rudolf Czensny
aus Ohlau.

Halle a. S. 1912.

Referent: Prof. Dr. **Vorländer**.

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorferstr. 26.

Meiner lieben Mutter.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544726_0119

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Theoretischer Teil	7—18
I. Ziel der Arbeit	7—9
II. Verfahren zur Darstellung der β,β-Diphenylpropionsäure	9
III. Verwandte Homologe (Phenylanisylpropionsäure)	9—10
IV. Kondensation des Diphenylpropionylchlorides (dargestellt mit PCl_5) zum Phenyldihydrindon	10—12
V. Benzoylbenzoesäureester + Bromessigester + Magnesium	12—14
VI. Diphenylacrylsäure	14—15
VII. Das Thionylchloridverfahren bei der Darstellung von Phenyldihydroindon	15—16
VIII. Diphenylinden	16—17
IX. Versuch, das Cyclo-Allen darzustellen, und Derivate des Diphenylindens	17—18
Experimenteller Teil	19—44
I. Diphenylpropionsäure und Derivate	19—25
1. Die freie Säure	19—21
2. Das Säurechlorid	21—23
3. Das Anhydrid	23
4. Der Äthylester	23—24
5. Der Methylester	24
6. Die Benzalverbindung	24—25
II. Anisylphenylpropionsäure	25—32
1. Darstellung aus Zimtsäure und Anisol	25—28
2. Darstellung aus Methoxyzimtsäure und Benzol	28—29
3. Darstellung aus Methoxyzimtsäureester und Phenylmagnesiumbromid	30
4. Analytische Daten	30
5. Salze	30—31
6. Darstellung der p-Methoxyzimtsäure	31—32
III. Diphenylacrylsäure	32—35
1. Darstellung der β-Oxy-β,β-Diphenylpropionsäure	32—33
2. Anhydrisierung derselben zur β-Phenylzimtsäure	33
3. Kondensation der β-Phenylzimtsäure mit konzentrierter Schwefelsäure	33—35

Seite

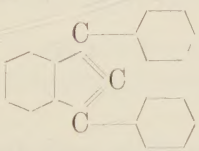
IV. Phenylhydrindon . . . . . 35—39
1. Kondensation der Diphenylpropionsäure mit konzentrierter Schwefelsäure . . . . . 35—36
2. Kondensation des mit Phosphorpentachlorid erhaltenen Säurechlorides 36
3. Darstellung aus dem durch Thionylchlorid erhaltenen Säurechloride . . . . . 36—38
4. Oxydation zu *o*-Benzoylbenzoesäure . . . . . 38—39

V. Diphenylinden . . . . . 39—44
1. Darstellung und analytische Daten . . . . . 39—41
2. Bromierungs- und Bromwasserstoffabspaltungsreaktionen 41—42
3. Reduktions- und Oxydationsversuche . . . . . 42—43
4. Darstellung von *o*-Dibenzoylbenzol . . . . . 43—44

Theoretischer Teil.

I. Ziel der vorliegenden Arbeit.

Bei ihren Versuchen, durch trockne Destillation des Bariumsalzes der Diphenylessigsäure zum *symm.* Tetraphenylaceton zu gelangen, erhielten Vorländer und Siebert[1]) statt des erwarteten Ketons unter gleichzeitiger Wasserabspaltung einen Kohlenwasserstoff, dem sie die Formel eines Tetraphenylallens $(C_6H_5)_2C = C = C(C_6H_5)_2$ beilegten. Es lag nun die Frage nahe, ob es möglich sei, eine derartige Allenbindung zu knicken oder mit anderen Worten in einen Ring einzuführen. Betrachtet man das oben angeführte Tetraphenylallen $(C_6H_5)_2C = C = C(C_6H_5)_2$ vom Standpunkte der Stereochemie, so ergibt sich, daß die Ebenen, welche man sich durch die beiden Doppelbindungen gelegt denken kann, sich rechtwinklig kreuzen. Um aber eine derartige Allenbindung zu knicken, müssen die beiden Doppelbindungen vorher so gedreht werden, daß sie in eine Ebene zu liegen kommen. Es läßt sich also voraussehen, daß ein solcher Körper, wenn überhaupt existenzfähig, sehr unbeständig sein resp. große Neigung zu Umlagerungen oder Polymerisationen aufweisen muß. Auf Veranlassung von Prof. Dr. Vorländer unternahm ich es, die Darstellung eines Körpers von der Formel

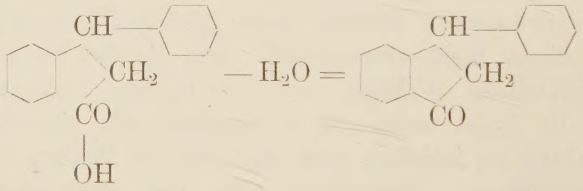


zu versuchen. Denn von einem Körper dieser Konstitution ließ sich erwarten, daß er die unbedingt nötige Stabilität

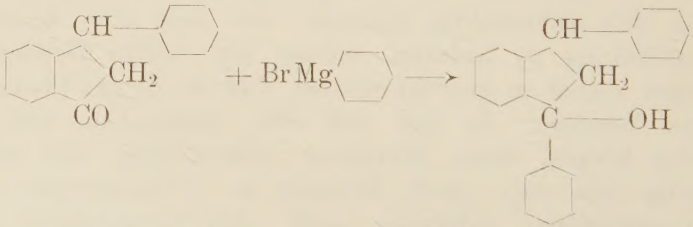
[1]) Vergl. B. **39**, 1024.

gegen Umlagerungen aufweisen wird, weil die wenigen Valenzen, welche der Fünfring extranuclear besitzt, durch die erheblich stabile Phenylgruppe abgesättigt sind. Für die Wahl der Phenylgruppe als Substituent war außerdem noch die Erwägung maßgebend, daß Doppelbindungen zwischen ihr und dem benachbarten Kohlenstoffatom des Fünfringes ausgeschlossen sind und man daher sicher sein kann, daß sich die Doppelbindungen auch wirklich in dem Indenfünfring befinden.

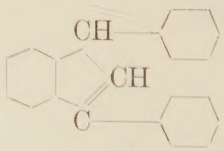
Um diesen Körper darzustellen, ging ich folgendermaßen vor: Von der β,β-Diphenylpropionsäure[1]) ausgehend gelangt man durch wasserentziehende Mittel zum 1-Phenyl-3-ketodihydrinden



Dieses gibt, nach der Grignard-Barbierschen Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid behandelt, den entsprechenden phenylierten tertiären Alkohol,



der durch Wasserabspaltung in das 1.3-Diphenylinden (1)



übergeht. Aus diesem sollte man dann durch Addition von Brom an die Doppelbindung und Abspaltung von zwei Molekülen

[1]) Über Darstellung derselben vergl. Eijkman, C. **1908**, II, 1100 und Liebermann u. Hartmann, B. **25**, 2125.

Bromwasserstoff mittels alkoholischen Kalis das gesuchte ringförmige Allenderivat erhalten.

II. Verfahren zur Darstellung der β,β-Diphenylpropionsäure.

Wie schon oben bemerkt, ging ich von der β,β-Diphenylpropionsäure aus. Es existieren zwei Verfahren die beide auf der Anlagerung von Benzol an die Doppelbindung der Zimtsäure beruhen, wobei beide Male der Phenylrest an das β-Kohlenstoffatom tritt.

$$C_6H_5.CH = CH.CO_2H + C_6H_6 = (C_6H_5)_2CH.CH_2.CO_2H.$$

Diese Anlagerung geschieht bei dem einen Verfahren durch konzentrierte Schwefelsäure[1]), bei dem anderen durch Aluminiumchlorid[2]). Da aber, wie meine Versuche lehrten, β,β-Diphenylpropionsäure durch konzentrierte Schwefelsäure sehr leicht sulfuriert wird[3]), erwies sich das erste Verfahren, bei welchem übrigens auch 1-Phenyldihydrindon(3) aber in minimaler Menge gebildet wird, infolge der geringen Ausbeuten[4]) als sehr unzweckmäßig. Ich wählte deshalb das zweite Verfahren und zwar um so lieber, als es mir unter gewissen, von mir aufgefundenen Bedingungen gelang, eine fast quantitative Ausbeute zu erzielen. Verwendet man nämlich einen sehr großen Überschuß an Benzol und ca. die doppelte Gewichtsmenge Aluminiumchlorid, berechnet auf die angewendete Zimtsäure, so erhält man die Diphenylpropionsäure in fast quantitativer Ausbeute mit nur sehr geringen Mengen von Zimtsäure verunreinigt, von der man sie durch Auskochen mit Wasser leicht befreien kann, da die β,β-Diphenylpropionsäure selbst in heißem Wasser praktisch unlöslich ist.

III. Verwandte Homologe (Anisylphenylpropionsäure).

Verwendet man bei dieser Kondensation statt des Benzols Anisol, so erhält man β-Anisylhydrozimtsäure. Dieselbe Ver-

---

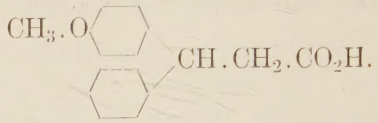
[1]) Vergl Liebermann u. Hartmann, B. **25**, 960, 2124.

[2]) Vergl. Eijkman, C. **1908**, II, 1100.

[3]) Vergl. auch die Bemerkung B. **25**, 2125.

[4]) Liebermann und Hartmann erhielten aus 25 g Zimtsäure ca. 10 g β,β-Diphenylpropionsäure.

bindung erhielt ich auch, als ich *p*-Methoxyzimtsäure mit Benzol und Aluminiumchlorid kondensierte. Hieraus ergibt sich ihre Konstitution:



Sie ist demnach als *p*-Methoxy-β,β-diphenylpropionsäure anzusprechen. Da diese Säure ein asymmetrisches Kohlenstoffatom im Sinne der van't Hoffschen Theorie enthält, wurde versucht, sie durch fraktionierte Krystallisation ihrer Cinchoninsalze in die aktiven Komponenten zu spalten, was leider mißlang, da die Salze sich nicht krystallinisch abschieden.

IV. Kondensation des Diphenylpropionylchlorides (aus Phosphorpentachlorid) zum Phenyl-dihydrindon.

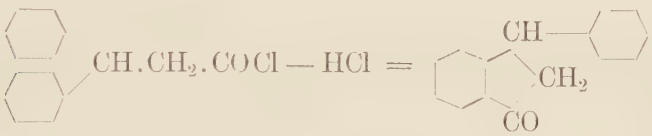
Die Kondensation der Diphenylpropionsäure zum Phenyldihydrindon unter intramolekularer Wasserabspaltung ist eine bereits von Liebermann und Hartmann ausgeführte Reaktion. Die genannten Verfassser kondensieren mit konzentrierter Schwefelsäure unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln[1]). Auf demselben Wege ist auch ein Isomeres, das 2-Phenyldihydrindon (1) aus α,β-Diphenylpropionsäure dargestellt worden[2]). Leider läßt sich die ganz detaillierte Vorschrift, welche die Verfasser geben und die ebenfalls eine Sulfurierung der organischen Säure verhüten soll, auf die β,β-Diphenylpropionsäure nicht übertragen. Trotzdem ich mich ganz genau an ihre Vorschriften hielt, gelang es mir nicht, das Kondensationsprodukt in irgend brauchbarer Ausbeute zu erhalten, stets wurde der Hauptanteil der Säure sulfuriert und die ganz geringe Menge des entstandenen Phenylhydrindons war derart mit Harzen vermengt, daß jede Reinigung erfolglos war. Da mir das Verfahren in der Ausführung sonst sehr bequem erschien, versuchte ich in einer

---

[1]) B. **25**, 2124, 2128.

[2]) v. Miller u. Rhode, B. **25**, 2095.

Reihe von Parallelversuchen durch Veränderung von Temperatur und Einwirkungsdauer einerseits und Veränderung der Konzentration der benutzten Schwefelsäure andererseits, mein Ziel zu erreichen, aber in keinem Falle gelang es mir, das Hauptübel, die Sulfurierung der Säure, genügend einzudämmen. Glücklicherweise fand ich in der Literatur noch ein anderes Verfahren zur Darstellung von Phenylhydrindon. Im Chemischen Zentralblatt[1]) steht die kurze Notiz, daß Kohler dieses Keton bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf β,γ-Diphenylpropionylchlorid erhalten habe. Da mir die Originalliteratur leider nicht zugänglich war, hatte ich damit im wesentlichen nur die Bildungsgleichung dieses Körpers[2]):



Ich stellte mir daher das Säurechlorid nach den bekannten Methoden her, löste es in Schwefelkohlenstoff, versetzte mit einem Überschuß an Aluminiumchlorid und erhielt nach Aufarbeitung wieder die bekannten Harze, aber nicht das gesuchte Indon. Bei einem zweiten Versuche reinigte ich nunmehr das Säurechlorid durch Vakuumdestillation und verfuhr weiter wie oben, hatte aber denselben Mißerfolg. Auch andere Lösungsmittel wie Chloroform, sogar Benzol wurden durchprobiert, es wurde sowohl in der Hitze, bei gewöhnlicher Temperatur wie auch unter Eiskühlung gearbeitet, das Resultat war in allen Fällen das gleiche. Jedesmal erhielt ich den größten Teil der angewendeten

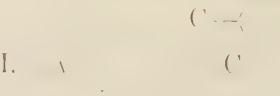
[1]) C. **1904**, II, 446.

[2]) Unterdessen ist es mir gelungen, Einsicht in das American Chemical Journal **31**, 649 [1904] zu nehmen und ich gebe eine Beschreibung seiner Arbeitsweise. »5 g Aluminiumchlorid werden der Lösung von 20 g Diphenylpropionylchlorid in 50 g Benzol unter Kühlung an der Wasserleitung zugefügt. Die Reaktion erfolgt in der Kälte und ist in kurzer Zeit beendet. Das in bekannter Weise isolierte Produkt ist fest und schmilzt bei 78°. Analyse und Eigenschaften zeigen, daß die Substanz Ketophenyldihydroinden ist.

Säure zurück, der Rest verharzte. Bisher hatte ich das Säurechlorid unter Verwendung von Phosphorpentachlorid dargestellt, nun probierte ich auch die anderen Mittel, Phosphortrichlorid und Phosphoroxychlorid, der Erfolg war der gleiche. Ferner versuchte ich die Kondensation auch auf anderem Wege zu erzielen. Als ich die Säure mit wasserfreiem Natriumacetat und Acetanhydrid unter Rückflußkühlung längere Zeit erhitzte, erhielt ich einen sodaunlöslichen Körper (Schmp. 153—154°), der von kochender Natronlauge zum Natriumsalz der Diphenylpropionsäure gelöst wurde und sich dadurch als das Anhydrid der Säure erwies.

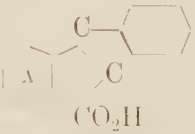
V. Benzoylbenzoesäureester + Bromessigester + Magnesium.

Da mir auf diesem Wege die Anlagerung der offenen Kette an den Benzolring nicht gelungen war, versuchte ich von einem Körper der folgenden Form auszugehen:



I.

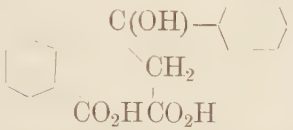
Vergleicht man das Kohlenstoffskelett dieses Körpers mit dem der bisher benutzten Verbindung,



II.

so sieht man leicht, daß bei der neuen Form (I) der Benzolkern A bereits in Orthostellung eine Seitenkette trägt, daß also hier nur eine Zusammenschließung der beiden Ketten in der in der Figur angedeuteten Form vielleicht durch trockne Destillation des Bariumsalzes und ähnliche „Brenzreaktionen“ stattzufinden braucht, während bei Form II eine Kohlenstoffbindung von einer offenen Kette mit einem nach außen hin viel stabileren Benzolring hergestellt werden muß.

Als Substanz mit dem Kohlenstoffskelett I wählte ich die Verbindung von der Formel



und versuchte sie aus *o*-Benzoylbenzoesäureester und Bromessigester durch Magnesium vermittels der Reformatzkyschen Synthese aufzubauen. Ich gelangte zu folgenden Ergebnissen:

Wird *o*-Benzoylbenzoesäureäthylester mit einem Überschuß von Bromessigester und Magnesium in absolut benzolischer Lösung unter Zusatz von etwas Jod längere Zeit erhitzt, so erfolgt Reaktion, d. h. das Magnesium geht langsam in Lösung. Beim Aufarbeiten der Reaktionsmasse in bekannter Weise scheidet sich zunächst ein in Benzol und Äther unlöslicher Körper ab. Derselbe ist rein organisch, halogenfrei und in den meisten organischen Lösungsmitteln wenig löslich. Am besten wird er aus heißem Eisessig umkrystallisiert. Seine Menge ist nur sehr gering (ca. 2 % vom Gewicht des angewandten Bromessigesters) und scheint der des angewendeten Halogenfettsäureesters proportional zu sein. Seine Bildung ist auch unabhängig von der Art der Carbonylverbindung, die man reagieren läßt. Sein Schmelzpunkt liegt sehr hoch, 272 – 273°. Zwei Analysen lieferten schlecht stimmende Resultate, weitere mußten aus Mangel an Material unterbleiben. Er scheint ein Ester zu sein, denn beim Kochen mit alkoholischem Kali lieferte er eine Säure, deren Schmelzpunkt eigentümlicherweise sehr niedrig, nämlich bei 93° liegt. Das Hauptreaktionsprodukt wurde nach bekannten Methoden isoliert. Es ist ein Ester. Er krystallisiert sehr schön. Sein Schmelzpunkt ist je nach der Darstellungsart verschieden (bei einem Versuch erhielt ich Schmp. 60°, bei einem anderen Schmp. 55°), ändert sich jedoch durch Umkrystallisieren nur wenig. Beim Verseifen des Esters läßt sich aus der entstandenen Säure Phenylphthalid isolieren, während der Rest *o*-Benzoylbenzoesäure ist. Man erhält also das Ausgangsmaterial zurück, vermischt mit geringen aber wechselnden Mengen des Benzhydrol-*o*-carbonsäureesters, die

sich durch Umkrystallisieren nicht von einander trennen lassen. Hieraus erklärt sich auch der nicht konstante Schmelzpunkt. Das in Lösung gehende Magnesium übt daher unter diesen Bedingungen im wesentlichen nur eine reduzierende Wirkung aus[1]). Die Nichtanlagerung des Magnesiumproduktes an den Ester läßt sich wohl am besten durch sterische Hinderung durch das am Benzolkern in Orthostellung zur Ketogruppe stehende Carboxyl erklären, da dieselbe Reaktion beim Benzophenon ganz glatt verläuft. Ferner ergaben meine Versuche, daß sich auch Chloressigester zur Reformatzkyschen Synthese verwenden läßt, wenn man dem Reaktionsgemisch Jod und etwas metallisches Quecksilber zufügt. Im übrigen bietet aber das Verfahren keine nennenswerten Vorteile vor der Verwendung von Bromessigester. Versuche, dieselbe Reaktion auf Phenylphthalid und Benzylidenketone anzuwenden, führten ebenfalls zu keinem Resultat. Die erstere ergab das Ausgangsmaterial, wenngleich merkwürdigerweise mit etwas erhöhtem Schmelzpunkt, der auch bei wiederholtem Umkrystallisieren konstant blieb (117° bezw. 118° statt 115°), bei der zweiten wurde, da die zum Eintreten der Reaktion unbedingt nötige Temperatur zu hoch war, das ungesättigte Keton vollständig zersetzt, so daß krystallinische Produkte überhaupt nicht zu erhalten waren.

VI. Diphenylacrylsäure.

Da meine Versuche, größere Mengen von Phenylhydrindon darzustellen, bisher gescheitert waren, versuchte ich durch Einführung einer Doppelbindung in die offene Kette die Ringschließung zu erleichtern. Ich ging dazu von der β,β-Diphenylacrylsäure aus, die ich nach den Angaben von Rupe und Busolt[2]) aus Benzophenon, Bromessigester und Magnesium (Verfasser wenden statt dessen Zink an), Verseifung des Esters und Anhydrisierung der Säure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gewann. Beim Lösen in konzentrierter

[1]) Über eine weitere Beobachtung der Reduktion durch Arylmagnesiumhalogenverbindungen vergl. Sabatier und Mailhe, C. r. **141**, 298.

[2]) Vergl. B. **40**, 4537.

Schwefelsäure[1]) erfolgte unter Moosgrünfärbung die Ringschließung glatt und leicht, Sulfurierung wurde nicht beobachtet. Die resultierende Verbindung war unlöslich in kalter Soda, also keine Säure. Ebenso wenig war sie ein Lacton resp. Säureanhydrid, da sie von kochender Sodalösung und selbst von kochender Kalilauge nicht verändert wurde. Der entsprechende Oxyester, $(C_6H_5)_2C(OH).CH_2.CO_2C_2H_5$, ließ sich gleichfalls direkt mit konzentrierter Schwefelsäure kondensieren. Er lieferte ein ähnliches Reaktionsprodukt, allerdings in geringerer Ausbeute und erheblich mit alkalilöslichen Harzen verunreinigt. Leider wiesen die bei drei verschiedenen Versuchen erhaltenen Kondensationsprodukte sowohl der β-Phenylzimtsäure wie auch des β,β-Diphenyl-β-oxyproprionsäureesters erheblich verschiedene Schmelzpunkte (213°, 215°, 217° und 254°) auf, obwohl sie im übrigen ein sehr ähnliches Verhalten zeigten. Gegen Permanganat erwiesen sie sich als ungesättigt. Bei 250° (resp. 254°, da der eine Körper erst bei dieser Temperatur schmolz) zeigte ihre sonst farblose Schmelze die sehr charakteristische Moosgrünfärbung, die auch beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure sichtbar wurde. Die Oxydation mit Eisessig und Chromsäure, die theoretisch zur Benzoylbenzoesäure (Schmp. 127°) hätte führen müssen, ergab einen neutralen, bei 195 – 196° schmelzenden Körper.

VII. Das Thionylchloridverfahren bei der Darstellung von Phenyldihydroindon.

Alle diese Versuche wurden plötzlich gegenstandslos, da es mir unterdessen glückte, auf einem bereits betretenen Wege mein Ziel zu erreichen. Ich versuchte nämlich noch einmal die Kohlersche Reaktion, benutzte aber diesmal zur Darstellung des Diphenylpropionylchlorids das Hans Meyersche Thionylchloridverfahren. Das entstehende Säurechlorid wurde durch Vakuumdestillation gereinigt, in sorgfältig gereinigtem Schwefelkohlenstoff gelöst und mit Aluminiumchlorid in bekannter Weise zur Reaktion gebracht.

[1]) Über die Versuchsbedingungen vergleiche auch Schmidt, J. pr. 62, 546.

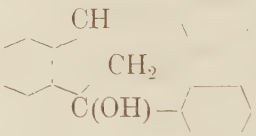
Es resultierte in ziemlich quantitativer Ausbeute das gesuchte Phenylhydrindon entsprechend den Gleichungen:

$$(C_6H_5)_2CH.CH_2.CO_2H + SOCl_2 = (C_6H_5)_2.CH.CH_2.COCl + SO_2 + HCl,$$

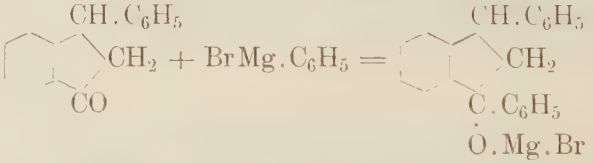
sowie ferner:

VIII. Diphenylinden.

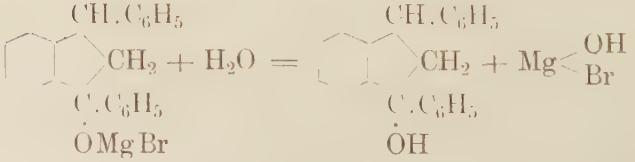
Versetzt man eine absolut ätherische Lösung dieses Ketons mit einem geringen Überschuß von Phenylmagnesiumbromid in Äther bei gewöhnlicher Temperatur, so tritt heftige Reaktion ein und es bildet sich der Körper



entsprechend den Gleichungen:



und



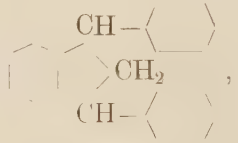
Derselbe ist ungesättigt, da er Brom in Chloroformlösung augenblicklich entfärbt; gegen Permanganat in verdünnter wäßriger Acetonlösung ist er merkwürdigerweise relativ beständig.

IX. Versuch, das „Cyclo-Allen" darzustellen, und Derivate des Diphenylindens.

Was die eben erwähnte Bromaddition anbelangt, so scheint der Vorgang nicht ganz einfach zu verlaufen. Löst man nämlich das Diphenylinden in wenig Chloroform und fügt unter Eiskühlung tropfenweise eine Lösung von Brom in Chloroform hinzu, so wird diese anfangs augenblicklich entfärbt. Parallel mit fortschreitender Bromierung läuft aber die Bildung von geringen Mengen stark färbender, bräunlich-gelblicher Harze, so daß man gegen Ende der Reaktion einen gelblichen Farbton erhält, welcher die Entfärbung der Bromlösung vollständig verdeckt. Geht man von gewogenen Mengen Inden und Brom aus, so ergibt sich Folgendes: Ist fast die ganze theoretisch erforderliche Menge Brom hinzugefügt, so tritt ein anderer Vorgang ein, nämlich eine Substitution, wie man an dem Auftreten von Bromwasserstoffnebeln deutlich erkennen kann. Daneben scheinen aber weitergreifende Veränderungen stattzufinden; jedenfalls gelang es nicht, aus dem Reaktionsgemisch irgend welche krystallisierenden Körper zu isolieren, ganz gleich, ob nur die theoretisch erforderliche Brommenge zugefügt oder mit einem erheblichen Überschuß gearbeitet wurde. Erschwerend für die Bromierung kam außerdem noch der Umstand in Betracht, daß das Ausgangsmaterial, das Inden, ein außerordentlich träge krystallisierender Körper ist, und daß schon geringe Verunreinigungen das Krystallisieren ganz verhindern. Da es also nicht gelungen war, das Bromierungsprodukt rein darzustellen, wurde das rohe Öl mit Halogenwasserstoff abspaltenden Mitteln (alkoholischem Kali, Pyridin) behandelt und hätte nunmehr das gesuchte Phenylen-1.3-diphenyl-cycloallen ergeben müssen, aber es ließen sich auch hier aus der Reaktionsmasse keine einheitlichen Körper isolieren. Ein Versuch, durch Wasserdampfdestillation eine Trennung herbeizuführen, schlug, wie zu erwarten war, fehl, desgleichen

Umkrystallisierungsversuche aus den verschiedenen Lösungsmitteln. Eine Vakuumdestillation erschien noch weniger ratsam, da derartig hochmolekulare Körper eine so hohe Verdampfungstemperatur verlangt hätten, daß sie dadurch vollständig zerstört worden wären.

Zum Schluß wurde noch eine Reduktion des 1.3-Diphenylindens(1) vorgenommen. Angewandt wurde sowohl metallisches Natrium und absoluter Alkohol sowie Natriumamalgam in Alkohol als auch Zink und Eisessig. Alle drei Verfahren lieferten glatt und leicht das entsprechende Dihydroindenderivat



einen gut und leicht krystallisierenden, farblosen, bei 154° schmelzenden Körper.

Somit ist also eine völlig einwandfreie Lösung der Frage nach der Existenzmöglichkeit einer Allen-Kette im Ringe nicht erreicht worden, soviel läßt sich jedenfalls auf Grund der vorliegenden Arbeit mit Sicherheit behaupten, daß auf dem Wege der Bromaddition und Bromwasserstoffabspaltung es unmöglich ist, die gewünschten Doppelbindungen in das Molekül des Diphenylindans einzuführen.

Experimenteller Teil.

1. Diphenylpropionsäure und Derivate.

1. Darstellung der freien Säure.

Die Säure wurde nach dem Verfahren von Eijkman dargestellt. Da die Originalarbeit „Chemisch Weekblad 5, 655“ nicht zu erlangen war, war ich auf das kurze Referat im Chemischen Zentralblatt 1908, II, 1100 angewiesen, das die Reaktion erwähnt, über die Mengenverhältnisse und sonstige Bedingungen aber nichts aussagt. Da ich jedoch erhebliche Mengen von der Säure zu meinen Versuchen brauchte, mußte ich das Verfahren oft wiederholen, so daß es mir nach anfänglichen Schwierigkeiten gelang, die Bedingungen ausfindig zu machen, unter welchen eine fast quantitative Ausbeute erzielt wird. Die Mengenverhältnisse sind folgende: 15 g Zimtsäure, 170 g (= ca. 195 ccm) Benzol und 25 g Aluminiumchlorid. Das Benzol wurde über Natriumdraht aufbewahrt. Man löst die Zimtsäure in dem Benzol und fügt, sobald alles gelöst ist, das fein gepulverte Aluminiumchlorid, das man am besten in einem verschlossenen Reagensröhrchen abwägt[1]), in kleinen Portionen langsam hinzu. Bei

[1]) Als sehr praktisch fand ich folgende Methode: Ich kalibrierte mir das Röhrchen durch Auswägen mit gepulvertem Aluminiumchlorid und brachte von 5 zu 5 g Marken an, nachdem ich vorher durch Klopfen das Pulver zusammengeschüttelt hatte. Dadurch war ich ein für allemal der Mühe des lästigen Abwägens enthoben und konnte außerdem rascher arbeiten, ein Vorteil, der bei dem hygroskopischen Chlorid nicht hoch genug anzuschlagen ist. Die Methode ist genügend genau, da man praktisch mit einem so erheblichen Überschuß arbeitet, daß ein Fehler selbst von einigen Grammen belanglos ist.

jedesmaligem Zusatz erfolgt heftige Reaktion unter stürmischer Salzsäuregasentwicklung. Man schüttelt daher von Zeit zu Zeit gut um, um zu verhindern, daß sich das unangegriffene Aluminiumchlorid am Boden des Kolbens zusammenballt, braucht aber nicht besonders zu kühlen. Gut ist es indessen, den Kolben mit einem Rückflußkühler, der oben ein Chlorcalciumrohr trägt, zu verbinden. Man trage nicht zu langsam ein, so daß die Reaktion in flottem Gange bleibt, andererseits aber auch wieder nicht zu stürmisch wird. Beim Eintragen färbt sich die Flüssigkeit grünlich. Man läßt nun unter zeitweiligem Umschütteln ca. 36 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen und gießt dann am besten auf Eis. Zur Lösung der Aluminiumsalze fügt man reichlich Salzsäure hinzu. Dabei scheidet sich das Reaktionsprodukt teilweise als feste Kruste ab, teilweise bleibt es in dem überschüssigen Benzol gelöst. Man destilliert im Wasserdampfstrome das Benzol ab und bringt noch heiß das fest zurückbleibende Rohprodukt aufs Filter. Nach dem Absaugen und kurzen Waschen löst man zur Reinigung in Soda, filtriert von den Harzen ab und setzt die Säure aus der Natriumsalzlösung durch verdünnte Salzsäure in Freiheit. In den meisten Fällen ist das so erhaltene Produkt gegen Permanganat beständig. Fällt einmal die Probe auf Zimtsäure positiv aus, so reinigt man das Rohprodukt durch Auskochen mit Wasser. Man kann dies unbedenklich tun, da Diphenylpropionsäure selbst in kochendem Wasser praktisch unlöslich ist. Zur weiteren Verarbeitung ist die Säure rein genug. Will man sie ganz rein haben, so kann man sie noch aus Benzol umkrystallisieren. Der Schmelzpunkt der durch Soda gereinigten Säure liegt bei 149°, der der ganz reinen Verbindung bei 155°. Die Ausbeute ist eine sehr gute. Von 15 g Zimtsäure ausgehend erhielt ich im Durchschnitt 24 g Rohprodukt, nach dem Umlösen mit Soda 20 g reine Säure; bei einem Versuche waren die entsprechenden Zahlen sogar 25 resp. 22.4 g. Zum Vergleich führe ich noch die Ausbeuten an, die Liebermann und Hartmann[1]) bei der Kondensation mit konzentrierter Schwefelsäure erhielten. 25 g Zimtsäure lie-

[1]) Vergl. B. **25**, 2124.

ferten ca. 10 g Diphenylpropionsäure neben geringen Mengen Phenyldihydroindon und Phenylendiphenyldipropionsäure. Letztere Verbindung habe ich bei dem von mir angewandten Verfahren nicht erhalten, da das Reaktionsprodukt in kaltem Äther vollständig löslich war. Die Bildung von Phenyldihydroindon bei meinen Versuchen halte ich nach meinen Erfahrungen für gänzlich ausgeschlossen[1]). Allerdings gelang es mir, geringe Mengen Phenyldihydroindon zu erhalten, als ich dem Gemisch der Aluminiumverbindungen nach Beendigung der Reaktion Phosphorpentoxyd zufügte und noch einen Tag stehen ließ, aber ich halte diese Reaktion für völlig belanglos und führe sie nur der Vollständigkeit halber an. Um den Einfluß höherer Temperatur auf die Reaktion zu studieren, führte ich folgenden Versuch aus. Ich verfuhr anfangs genau wie vorher, erhitzte aber, sobald die Hauptreaktion vorüber, 4 Stunden auf dem Wasserbade. Die Ausbeute an Rohprodukt in diesem Falle war nur wenig geringer, aber es hatten sich viel mehr Harze gebildet, die teilweise in Soda löslich waren und eine Reinigung der Säure erschwerten. Die Säure selbst enthielt außerdem merkliche Mengen von Zimtsäure, ein Zeichen, daß der Prozeß nicht vollständig verlaufen war. Auch Kombination beider Verfahren, kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade und längeres Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur lieferte minder günstige Resultate. Wesentlich ist auch, wenigstens unter den angeführten Reaktionsbedingungen, daß man nicht zu große Mengen auf einmal verarbeitet. So versuchte ich 25 g Zimtsäure und 300 g Benzol mit 40 g Aluminiumchlorid zu kondensieren, erhielt aber ein stark Zimtsäure haltiges Produkt.

2 Das Säurechlorid.

Zur Darstellung des Chlorides wurden 2.3 g *β,β*-Diphenylpropionsäure im Fraktionskolben mit 2.1 g Phosphorpentachlorid gemischt und einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion destilliert man das entstandene Phosphoroxychlorid im Vakuum bei Wasserbad-

[1]) Vergl. darüber später bei Phenyldihydroindon.

temperatur ab. Die Ausbeute war ziemlich schlecht, da das Gemisch stark verharzte. Die Reinigung erfolgte durch Vakuumdestillation. Versuche, sowohl das ungereinigte wie das gereinigte Chlorid durch Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung zum Phenyldihydroindon zu kondensieren, mißlangen. Das gleiche Ergebnis hatte ein Versuch, bei welchem ich die in wenig Chloroform gelöste Säure (4.5 g) zu dem Phosphorpentachlorid langsam zutropfen ließ. Es trat starke Dunkelfärbung und Verharzung ein. Phosphoroxychlorid und Phosphortrichlorid erwiesen sich ebenfalls als ungeeignet.

Viel bessere Ergebnisse dagegen lieferte mir das »Thionylchloridverfahren«[1]). Man verarbeitet am besten nicht zu große Mengen auf einmal. Die Mischung von 10 g Diphenylpropionsäure und 20 g frisch destilliertem Thionylchlorid wurde am Rückflußkühler ca. 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde ebenfalls auf dem dem Wasserbade bei geringem Minderdruck die Hauptmenge des überschüssigen Thionylchlorids, das eventl. geringe Mengen von Zimtsäurechlorid (Sdp_{58} 170°) enthalten kann[2]), abdestillisiert. Man wechselt die Vorlage und vertreibt im Vakuum im Luftbade die letzten Reste sowie eventl. vorhandenes Cinnamoylchlorid. Man heizt langsam an, wobei man für ein gutes Vakuum (ca. 15 mm) Sorge trägt. Bei 182° beginnt das Säurechlorid überzugehen und destilliert fast vollständig über. Das frisch dargestellte Reaktionsprodukt ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, welche beim Abkühlen in Kältemischung krystallinisch erstarrt. Das auf Ton abgepreßte Chlorid schmilzt scharf bei 53°. Einmal aus Chloroform umkrystallisiert zeigt es denselben Schmelzpunkt, ist also rein. Das auf diesem Wege dargestellte Säurechlorid läßt sich durch Aluminiumchlorid zum Phenyldihydroindon kondensieren.

Chlorbestimmung.

Die Substanz wurde mit alkoholischer Kalilauge zersetzt und das abgespaltene Chlor maßanalytisch bestimmt.

[1]) Vergl. Hans Meyer, M. **22**, 109, 415, 777.

[2]) Ich machte die Erfahrung, daß öfter gebrauchtes und wieder regeneriertes Thionylchlorid erheblich schlechter wirkte wie frisches.

0.4170 g Sbst.: 0.06098 g Cl. (entsprechend 17.68 ccm $AgNO_3$-Lösung vom Titer: 0.09728).

$C_{15}H_{13}OCl$. Ber. Cl. 14.5.
Gef. » 14.6.

3. Das Säureanhydrid.

Beim Kochen der Diphenylpropionsäure mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entsteht das Anhydrid. 3 g Säure wurden mit ebensoviel frisch geschmolzenem und fein gepulvertem Natriumacetat vermischt und mit ca. 10 g frisch rektifiziertem Essigsäureanhydrid übergossen. Dann wurde kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt und bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht stehen gelassen. Das resultierende Produkt wurde mit Wasser verdünnt, mit Soda bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt und einige Zeit gekocht, um überschüssiges Acetanhydrid zu zerstören. Dabei schied sich ein gelbliches Öl ab, das beim Erkalten erstarrte. Aus Benzol umkrystallisiert zeigte die Substanz den Schmp. 153—154°. Da dieser mit dem von Eijkman (C. **1908**, II, 1100) für die freie Säure angegebenen (155°) fast identisch ist, versuchte ich, ob die Säure beim Schmelzen etwa in ihr Anhydrid übergeht, konnte aber keine derartige Reaktion nachweisen. Der erhaltene Körper ist gegen Sodalösung selbst in der Hitze ziemlich beständig und wird erst von kochender Natronlauge gelöst. Beim Ansäuern fällt Diphenylpropionsäure allerdings etwas verunreinigt aus. Das Rohprodukt hatte den Schmelzp. 145° (statt 149 bezw. 155°) und löste sich genau wie β,β-Diphenylpropionsäure in konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte mit schwach gelblicher Färbung, die beim kurzen Erhitzen sich ins Bräunliche vertiefte. Nach einigen Minuten trat dunkelgrüne Fluorescenz ein.

4. Der Äthylester.

Zum Vergleich wurde noch der Äthylester dargestellt. Da die gebräuchlichen Methoden schlechte Ausbeuten lieferten, wurde das Verfahren folgendermaßen abgeändert. Die Säure wurde in der fünffachen Gewichtsmenge absoluten Alkohols, dem man vorher ein Zehntel seines Gewichts rauchende Schwefelsäure zugefügt hatte, gelöst. Dann wurde

mit Rückflußkühler verbunden, durch diesen mittels eines bis auf den Boden des Kolbens reichenden Glasrohres gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet und nunmehr mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde nochmals mit Chlorwasserstoff gesättigt und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage wurde der Ester durch Eingießen in viel heißes Wasser abgeschieden, die Flüssigkeit mit festem Natriumcarbonat neutralisiert und in offener Schale zum Abdunsten des Alkohols auf dem Wasserbade erhitzt. Der Ester wurde in Äther aufgenommen und mit Sodalösung und mit Wasser kurz gewaschen. Nach Verdunsten des Äthers wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 63°, wie auch in der Literatur angegeben ist[1]).

5. Der Methylester.

Die Methylverbindung wurde als Nebenprodukt bei der Darstellung des Benzalderivates erhalten und schmolz bei 50 – 51°.

6. Die Benzalverbindung,

$$(C_6H_5)_2CH.C.COOH$$
$$\|$$
$$CH.C_6H_5$$

Die Benzalverbindung wurde nach dem Perkinschen Verfahren dargestellt. 8.6 g scharf getrocknetes α,β-diphenylpropionsaures Natrium wurden mit der theoretischen Menge Benzaldehyd (5.3 g) und einem Überschuß ($1^3/_4$ Mol. = ca. 9 g) von frisch destilliertem Acetanhydrid 7 Stunden am Rückflußkühler auf 160° erhitzt, in Wasser gegossen und zur Zerstörung des unverbrauchten Acetanhydrids mit diesem Wasser längere Zeit gekocht. Das erhaltene Rohprodukt schmolz unscharf bei ca. 149°. Es löste sich in heißem Wasser und krystallisierte daraus beim Erkalten in langen Nadeln aus. Alkalische Permanganatlösung wurde wie vorauszusehen war, augenblicklich entfärbt. Da die verschiedenen, durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhaltenen Fraktionen

[1]) Vergl. Eijkman, C. **1908**, II, 1100 und Henderson, Soc. **59**, 736.

sehr verschiedene Schmelzpunkte zeigten, wurde die Säure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff verestert, der Ester isoliert und einer fraktionierten Vakuumdestillation unterworfen. Die erste Fraktion blieb ölig und erwies sich als reiner Zimtsäureester. Im Kältegemisch erstarrte der Ester. Er schmolz bei 34° und lieferte beim Verseifen Zimtsäure. Die zweite Fraktion schied Krystalle aus, während die letzte vollständig erstarrte. Die Krystalle der zweiten Fraktion waren identisch mit der dritten, sie zeigten übereinstimmend den Schmp. 50—51°, sowohl für sich als auch in Mischung und gaben beim Verseifen Diphenylpropionsäure, die durch Schmelzpunkt (Mischprobe) und Schwefelsäurefärbung identifiziert wurde. Das Öl der zweiten Fraktion ergab beim Verseifen eine permanganatunbeständige Säure, die aus heißem Wasser in langen Nadeln krystallisierte und scharf bei 125° schmolz. Sie ist als das gesuchte Benzalderivat der Diphenylpropionsäure anzusehen.

II. β-Anisyl-β-Phenylpropionsäure.

1. Darstellung aus Zimtsäure, Anisol und Aluminiumchlorid.

Man gibt zu einer Lösung von 7.4 g Zimtsäure (1 Mol.) in 27 g Anisol (5 Mol.) 13.4 g Aluminiumchlorid zu. Beim raschen Eintragen des feingepulverten Aluminiumchlorides tritt heftige Reaktion ein. Die Masse färbt sich anfangs gelb, sobald ca. ein Drittel der nötigen Menge zugegeben ist, schlägt die Farbe in Grün um. Bei dem ersten Versuch wurde das Reaktionsgemisch am Rückflußkühler im Luftbade ohne Verdünnungsmittel erhitzt. Dabei färbte sich die Masse intensiv dunkelviolett, wahrscheinlich infolge Zersetzung des Anisols. Die entstandene Säure war schwierig von diesen harzähnlichen Zersetzungsprodukten zu reinigen. Da sie noch zimtsäurehaltig war, wurde versucht, sie durch alkalische Permanganatlösung davon zu befreien. Aber auch dieses Verfahren führte nicht zu einem reinen Produkt. Deshalb wurde ein etwas umständlicher, aber doch sicher zum Ziele führender Weg eingeschlagen. Zuvor noch einige Bemerkungen über die Aufarbeitung der Reaktionsmasse. Da, wie

oben erwähnt, direkte Erhitzung zur Zersetzung des Anisols führte, wurde als Verdünnungsmittel Schwefelkohlenstoff zugefügt und die Erwärmung auf dem Wasserbade vorgenommen. Ferner zeigte es sich als wünschenswert, sowohl die Anisol- als auch die Aluminiumchloridmenge zu verdoppeln. Nach Beendigung der Reaktion wurde wie gewöhnlich mit verdünnter Salzsäure zersetzt, der Schwefelkohlenstoff und das überschüssige Anisol mit Wasserdampf übergetrieben, der meist ölig bleibende Rückstand in Soda gelöst, durch Salzsäure wieder gefällt, mit Äther aufgenommen und der Äther verdunstet. Da die Wasserdampfdestillation sehr viel Zeit in Anspruch nahm und der ölige Rückstand auch manche Unbequemlichkeit verursachte, wurde das Verfahren folgendermaßen abgeändert. Die mit Salzsäure zersetzte Reaktionsmasse wurde mit Tetrachlorkohlenstoff (für die Verbindung wohl das beste Lösungsmittel, welches sich mit Wasser nicht mischt) verdünnt und zur Entfernung der Aluminiumsalze im Scheidetrichter mehrmals mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt. Sodann nimmt man die Säuren in Soda auf und schüttelt die Sodalösung noch mit Äther durch, um sie von den Lösungsmitteln (Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff trennen sich nur schwer von Wasser) vollständig zu befreien. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure wurde die Säure in viel Äther aufgenommen, da sie in Äther verhältnismäßig wenig, in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Nach Verdampfen des Äthers in flacher Porzellanschale hinterbleibt eine ziemlich feste Krystallmasse, die von anhaftenden öligen Verunreinigungen am besten durch Aufstreichen auf Tonteller befreit wird. Da dieses Produkt noch einen Teil unveränderte Zimtsäure, wie die Permanganatreaktion beweist, und wahrscheinlich auch noch geringe Mengen einer hochmolekularen Säure enthält, wurde versucht, durch partielles sukzessives Auskochen mit Wasser bezw. verdünnter Essigsäure eine Trennung und Reinigung zu bewirken. Da aber auch dies nicht zum Ziele führte, wurde die Rohsäure durch Methylalkohol und konzentrierte Schwefelsäure in den Methylester übergeführt. Man unterwirft dann den Ester einer fraktionierten Vakuumdestillation, verseift die drei Fraktionen und identifiziert die Säuren durch Schmelzpunkt sowie Titration.

Fraktion I war Zimtsäuremethylester, der nach einigem Stehen in Kältemischung krystallisierte und bei 33° schmolz. Die entsprechende Säure zeigte den Schmp. 133° und war permanganatunbeständig. Fraktion II war der Ester der erwarteten Säure. Er war vollkommen permanganatbeständig (geprüft in verdünnter wäßriger Acetonlösung) und zeigte ziemlich konstanten Siedepunkt, ca. 216° bei 15 mm Druck. Der Ester wurde mit der fünffachen Gewichtsmenge 25-prozentigen methylalkoholischen Kalis 24 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht. Dann wurde der Alkohol verjagt, die Masse mit Wasser verdünnt, angesäuert und die Säure in Äther aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb eine noch etwas ölige Masse zurück, die auf Ton abgepreßt wurde. Am besten krystallisiert man diese aus Benzol-Ligroin um. Die hübschesten Krystalle und die reinste Substanz erhält man beim Umkrystallisieren aus viel siedendem Wasser, doch ist dieser Prozeß so umständlich, daß er nur für die zur Analyse und Titration benutzte Substanz angewendet wurde. (Die Säure krystallisiert aus Wasser sehr träge.) Zum Schluß führe ich noch die beste Darstellungsvorschrift und die dabei erhaltenen Ausbeuten an.

Man erhitzt 10 g Zimtsäure, 60 g Anisol, 30 g Aluminiumchlorid und 70 ccm Schwefelkohlenstoff einen Tag am Rückflußkühler auf dem Wasserbade und läßt über Nacht stehen. Am nächsten Tage zersetzt man unter Kühlung mit verdünnter Salzsäure, fügt Tetrachlorkohlenstoff zu und schüttelt im Scheidetrichter 4 mal mit verdünnter Salzsäure und ebenso oft mit Sodalösung durch. (Das letzte Mal entstand beim Ansäuern nur noch eine unbedeutende Trübung.) Die vereinigten Sodalösungen werden mit etwas Äther durchgeschüttelt, um Tetrachlorkohlenstoff und Harze zu entfernen. Dann säuert man an und nimmt die Substanz mit Äther auf. Die nach dem Abdunsten des Lösungsmittels zurückbleibende Säure preßt man auf Ton ab. Ich erhielt 22 g Rohprodukt. Dieses löst man in 132 g Methylalkohol, fügt 22 g konzentrierte Schwefelsäure zu und kocht die Lösung einen Tag am Rückflußkühler. Um die Säure zu neutralisieren, gießt man die erkaltete Flüssigkeit auf feste, gepulverte Soda. Nach dem Verjagen des Alkohols auf dem

Wasserbade verdünnt man die Masse mit ca. $^1/_2$ l Wasser und nimmt den entstandenen Ester mit Äther auf. Da die Sodalösung noch merkliche Mengen Säure enthielt, wurde diese wie oben wiedergewonnen und aufs neue verestert. Die Ausbeute an Ester betrug 23 g.

Vakuumdestillation. Druck 15 mm.

Fraktion	Außen-Temperatur	Innen-Temperatur	Ausbeute
I	150—230°	70—213°	1.7 g Zimtsäureester
II	230–250°	214—225°	16 g Ester der neuen Säure.

Diese 16 g Ester wurden mit 60 g Methylalkohol und 15 g Ätzkali 24 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt, in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade unter wiederholtem Wasserzusatz eingedampft, in Wasser wieder gelöst, angesäuert und ausgeäthert. Ich erhielt so ein Rohprodukt, das auf Ton abgepreßt und getrocknet 15.4 g wog. Einmaliges Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin ergab 14.8 g reine, bei 111° schmelzende Säure.

2. Darstellung aus *p*-Methoxyzimtsäure, Benzol und Aluminiumchlorid.

Ich löste 1.2 g *p*-Methoxyzimtsäure[1]) in 50 ccm Benzol, fügte 5 g Aluminiumchlorid hinzu und erhitzte einen Tag am Rückflußkühler auf dem Wasserbade. Sonst verfuhr ich ebenso, wie beim vorhergehenden Versuch beschrieben. Die übrigbleibende Benzollösung wurde nach dem Schütteln mit Soda ebenfalls eingedampft, doch waren neutrale Produkte nicht entstanden. Die Sodalösung ergab nach dem Ansäuern und Ausäthern ein Öl, das nach $1^1/_2$-tägigem Stehen krystallisierte. Das Rohprodukt wurde auf Ton abgepreßt und mit Benzol befeuchtet auf Tonscherben im mit Benzol beschickten Exsiccator stehen gelassen[2]). Ich erhielt 0.2 g reines Produkt, das durch Schmelzpunktsbestimmung

[1]) Über die Darstellung derselben vergl. später S. 31.

[2]) Diese vorzügliche Reinigungsmethode rührt von Skraup (vergl. M. 9, 794 [1888]) her.

sowohl für sich als auch in Mischung mit dem aus Zimtsäure und Anisol dargestellten Präparat identifiziert wurde. Der Schmelzpunkt lag bei 110—111°. Es war ebenfalls permanganatbeständig. Als ich versuchte, an Stelle der freien Säure den Äthylester zu verwenden und 1.7 g Ester, gelöst in 50 ccm Benzol, mit 10 g Aluminiumchlorid kondensierte, erhielt ich 0.4 g eines unreinen, sehr stark ungesättigten Produktes. Deshalb verwendete ich beim nächsten Versuch wieder die freie Säure. Ich löste 9 g Methoxyzimtsäure in 100 ccm Benzol, versetzte mit 30 g Aluminiumchlorid und erhitzte einen Tag auf dem Wasserbade. Das erhaltene Rohprodukt betrug 4.6 g. Da es mit Permanganat sofort reagierte, wurde es mit 30 g Alkohol und 6 g konzentrierter Schwefelsäure verestert (5 g Ester) und einer fraktionierten Vakuumdestillation unterworfen. Die erste Fraktion (bis 200°) bestand aus 4 g eines stark ungesättigten Öles, das langsam erstarrte. Nach Geruch und Schmelzpunkt (49°) erwies es sich als Methoxyzimtester. Die zweite Frktiona betrug 0.7 g Öl. Dasselbe wurde mit 50 g Methylalkohol und 2 g Ätzkali verseift und lieferte 0.6 g Rohprodukt und 0.54 g reine Säure. Die Ausbeute war demnach eine sehr schlechte, genügte mir aber zur Identifizierung vollständig. Eine Titration ergab folgendes Resultat:

0.3658 g Sbst., gelöst in 50 ccm Weingeist, verbrauchten	15.29 ccm Barytlösung
Korrektur für den Säuregehalt des Lösungsmittels	0.08 » »
bleiben	15.21 ccm Barytlösung

Faktor der Barytlösung 0.09399.

$C_{16}H_{16}O_3$.	Ber. Äquivalentgewicht	256.
	Gef. »	256.

Der Schmelzpunkt betrug ebenfalls 111°. Der Körper ist beständig gegen alkalische Permanganatlösung. Er löst sich in konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte mit schwach rotgelber Farbe. Nach kurzem Erhitzen wird die Färbung tief rotbraun. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich nichts ab.

3. Darstellung aus Methoxyzimtsäureester und Phenylmagnesiumbromid.

Es wurde ferner versucht, vermittels der Barbier-Grignardschen Synthese eine Anlagerung von Benzol an die Doppelbindung der Methoxyzimtsäure zu bewirken. Zu diesem Zweck wurden 1.7 g Methoxyzimtsäureester in absolutem Äther gelöst und in der Kälte mit einer ätherischen Phenylmagnesiumbromidlösung aus 0.22 g Magnesiumspänen und 1.37 g Brombenzol[1]) versetzt. Beim Zugeben wurde keine Reaktion bemerkt. Ich ließ 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und zersetzte dann mit verdünnter Säure, erhielt aber nur Methoxyzimtsäureester zurück. Ich wiederholte die Reaktion diesmal mit 5.1 g Ester, 0.66 g Magnesium und 3.91 g Brombenzol und erhitzte 2 Stunden auf dem Wasserbade. Aber auch in der Wärme wurde keine Anlagerung beobachtet.

4. Analytische Daten[2]).

Säure aus Zimtsäure und Anisol.

I. Verbrennungen.

I. 0.1313 g Sbst.: 0.3601 g CO_2, 0.0751 g H_2O.
0.2324 g Sbst.: 0.6383 g CO_2, 0.1308 g H_2O.

$C_{16}H_{16}O_3$. Ber. C 75.0, H 6.3.
Gef. I » 74.8, » 6.4.
Gef. II » 74.9, » 6.3.

II. Titrationen.

0.2566 g Sbst. brauchten 10.82 ccm Barytwasser v. Faktor 0.09399.
0.3690 g Sbst. brauchten 15.52 ccm Barytwasser v. Faktor 0.09399.

$C_{16}H_{16}O_3$. Ber. Äquivalentgewicht 256.
Gef. » 252, 253.

5. Untersuchung der Salze.

Dargestellt wurden das Natrium und Kaliumsalz durch Neutralisieren einer gewogenen Menge Säure mit absolut

[1]) Vergl. z. B. Gattermann, Praxis des organischen Chemikers [1907], S. 312.

[2]) Vergl. auch die Titration S. 29.

alkoholischer Natrium- bezw. Kaliumalkoholatlösung (erhalten durch Lösen des Metalles in absolutem Alkohol). Dann wurde die Salzlösung etwas eingeengt und absoluter Äther zugegeben. Da aber auf diese Weise das Salz nicht ausfiel, so blieb nichts weiter übrig, als das gesamte Lösungsmittel auf dem Wasserbade abzudampfen. Dabei schied sich das Natriumsalz in festen Krusten von deutlich krystallinischer Struktur ab, während das Kaliumsalz bei dieser Behandlung einen dickflüssigen, stark hygroskopischen Sirup bildete. Die Untersuchung im Polarisationsmikroskop ergab, daß das getrocknete feste Natriumsalz und auch das sirupöse Kaliumsalz nach dem Entwässern beim Schmelzen krystallinisch-flüssig werden. Die freie Säure ist möglicherweise krystallinisch-flüssig.

Ein Versuch, die Säure über das Cinchoninsalz in die aktiven Komponenten zu spalten, führte leider nicht zum Ziele, da die Salze sich nicht krystallinisch abschieden. 2 g Cinchonin wurden mit 2 g der Säure gemischt, mit $^1/_2$ l Wasser gekocht und heiß filtriert. Beim Erkalten trübte sich die Lösung zwar, aber es schieden sich nur harzige, ölige Massen aus. Auch durch Verwendung von verdünntem Methyl- oder Äthylalkohol ließ sich dieser Übelstand nicht beseitigen.

6. Darstellung der *p*-Methoxyzimtsäure.

In der Literatur sind 3 Verfahren zur Darstellung dieses Körpers angegeben. Eigel[1]) erhält ihn aus ihn aus Anisaldehyd, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid durch Erhitzen auf 175 -180°, also mittels der Perkinschen Synthese; Vorländer[2]) aus Anisaldehyd, Essigester und Natrium vermittels der Claisenschen Reaktion; Knoevenagel[3]) durch Kondensation von Anisaldehyd und Malonsäure mit alkoholischem Ammoniak. Ich stellte den Körper nach der Vorländerschen Vorschrift dar und erhielt so den Ester. Ich verwendete 95.7 g Essigester, 4.6 g Natrium und 27.2 g Anis-

[1]) Vergl. Eigel, B. **20**, 2530.
[2]) Vergl. Vorländer, A. **294**, 295 und B. **23**, 977; **24**, 144.
[3]) Vergl. Knoevenagel, B. **31**, 2606.

aldehyd. Die Reinigung des Rohproduktes geschah durch Vakuumdestillation. Bei einem Druck von 120 mm ging der Ester bei ca. 250° über. Die Ausbeute betrug 22 g. Das Produkt hatte den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt, nämlich 48—49°.

Zur Darstellung der freien Säure benutzte ich die Doebnersche Reaktion[1]). Ich erhitzte 9 g Anisaldehyd mit 9 g Malonsäure und 7 g Pyridin 6 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade und goß dann die Reaktionsmasse in verdünnte Schwefelsäure. Das sich abscheidende Produkt wurde auf der Nutsche abgesaugt. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Weingeist war es genügend rein und zeigte den richtigen Schmp. 171°.

III. Diphenylacrylsäure und Kondensationsversuche.

1. Darstellung der β-Oxy-β,β-Diphenylpropionsäure.

In Anlehnung an das Verfahren von Rupe, Busolt[2]) stellte ich den Ester dieser Verbindung dar, wobei ich das von dem Verfasser benutzte Zink durch Magnesium ersetzte. Ich gab zu einer Lösung von 18.2 g Benzophenon in 90 ccm über Natrium getrocknetem Benzol 20 g Bromessigester, 3 g Magnesiumspäne und etwas Jod und erwärmte am Rückflußkühler auf dem Wasserbade, bis die Reaktion einsetzte, die ich dann sofort durch Eintauchen in kaltes Wasser mäßigte. So hielt ich durch abwechselndes Kühlen und Erwärmen die Reaktion in flottem Gange, bis der größte Teil des Magnesiums sich gelöst hatte. Danach erwärmte ich noch eine Stunde auf dem Wasserbade und versetzte schließlich mit verdünnter eisgekühlter Schwefelsäure. Die Benzolschicht lieferte beim Verdunsten ein noch etwas ölige Verunreinigungen enthaltendes Rohprodukt, das durch Aufstreichen auf Ton den reinen, in weißen Nadeln krystallisierenden Ester ergab. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol hatte das Produkt den in der Literatur angegebenen Schmelzp. 87°. Die Ausbeuten am Rohester

[1]) Vergl. Doebner, B. **35**, 2137.
[2]) Vergl. B. **40**, 4538.

betrugen im Mittel etwa 12 g, in einem Falle sogar 13.5 g auf die oben angegebenen Mengen der Ausgangsmaterialien.

Es gelang mir übrigens auch, den Chloressigester zur Reaktion mit Benzophenon zu bringen, als ich dem Gemisch etwas metallisches Quecksilber zusetzte. Allerdings verlief die Reaktion langsamer und unvollständiger als bei Anwendung des entsprechenden Bromderivates. Zu einer Lösung von 9.1 g Benzophenon in 15 ccm Benzol wurden 7.5 g Chloressigester, etwas Jod und ein Tropfen metallisches Quecksilber zugesetzt. Nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade war die Reaktion ziemlich beendet.

Die Verseifung erfolgte mit 25-prozentigem methylalkoholischem Kali und lieferte in ziemlich schlechter Ausbeute ein unreines Präparat, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol oder aus Benzol den von Rupe und Busolt angegebenen Schmelp. 212° zeigte.

2. Anhydrisierung zur β-Phenylzimtsäure.

Die Reaktion wurde, wie die Verfasser vorschreiben, mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid ausgeführt.

2.4 g der Oxysäure wurden mit 2 g Essigsäureanhydrid unter Zusatz von feingepulvertem, trocknem Natriumacetat übergossen und 3 Stunden unter direkter Erhitzung zur Reaktion gebracht. Anhydrid und Essigsäure wurden durch Erwärmen auf dem Wasserbade unter wiederholtem Wasserzusatz verjagt. Nach dem Erkalten schied sich die neue Verbindung in braunen Flocken ab und wurde zur Reinigung in Soda gelöst, mit Tierkohle gekocht, filtriert und mit Säure gefällt. Aus Alkohol krystallisierte die Säure in noch etwas gelblich gefärbten Blättchen aus: Schmp. 162°.

3. Kondensation der β-Phenylzimtsäure mit konzentrierter Schwefelsäure.

Die Kondensation geschieht in Anlehnung an das Verfahren von Schmidt zur Darstellung eines 2-Benzylidenindanons(1)[1]).

[1]) Vergl. J. pr. **62**, 546.

1. Teil Diphenylacrylsäure wurde in ca. 7 Teilen konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte gelöst. Dabei trat ganz vorübergehend Gelbfärbung ein, die sofort in ein intensives Moosgrün überging (Rupe und Schröter beschreiben übrigens diese Farbenreaktion auch). Nach dem Stehen über Nacht wurde die Reaktionsmasse in Wasser gegossen. Die ätherische Lösung der ausgeschiedenen Flocken wurde mit Soda gewaschen. Sie hinterließ beim Verdunsten eine weiße Krystallmasse, die durch einen gelben Lack verunreinigt war. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhielt ich ein schneeweißes Produkt, das bei 213—215° schmolz. Sodalösliche Produkte waren nicht entstanden. Bei einem zweiten Versuch kondensierte ich in der Wärme bei Wasserbadtemperatur und schüttelte nach Verdünnen mit Wasser mit Chloroform aus. Ich erhielt einen bei 254° schmelzenden Körper, der sich sonst ganz ähnlich wie der bei der ersten Reaktion entstandene verhielt. Bei einem dritten Versuch erwärmte ich den Oxyester

$$(C_6H_5)_2C(OH).CH_2.CO.O.C_2H_5$$

mit konzentrierter Schwefelsäure. Die Reaktion ging bei weitem nicht so glatt wie bei den beiden ersten Kondensationen. Die Gelbbraunfärbung blieb viel länger bestehen, auch wurde eine Menge sodalöslicher gelbbrauner Harze gebildet, die in viel Wasser löslich waren. Die Ausbeute war natürlich geringer. Aus Alkohol einmal umkrystallisiert zeigte die Verbindung den Schmp. 217°.

In allen übrigen untersuchten Beziehungen verhielten sich die Reaktionsprodukte der drei Versuche gleich. Beim Erhitzen auf 250° (resp. 253°) färbte sich die Schmelze moosgrün, wie die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure. Sie waren leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich dagegen in Wasser. Von kochender Sodalösung wurden sie nicht gelöst und selbst kochende Kalilauge blieb ohne Einwirkung, ein Zeichen, daß wirkliche Kondensation, keine Anhydridbildung stattgefunden hatte. Alkalische Permanganatlösung wurde durch sie sofort entfärbt. Die Krystallform aus verdünntem Alkohol war die

gleiche. Ein mit dem ersten Körper vorgenommener Oxydationsversuch mit Chromsäure und Eisessig führte anstatt zur *o*-Benzoylbenzoesäure (Schmp. 127°), die man hätte erwarten sollen, zu einem neutralen Körper; Schmp. 195 bis 196°.

IV. Phenylhydrindon.

1. Versuch einer Kondensation der β,β-Diphenylpropionsäure mit konzentrierter Schwefelsäure.

Da Liebermann und Hartmann[1]) angeben, bei ihrer Darstellungsweise der Diphenylpropionsäure Phenylhydrindon erhalten zu haben, versuchte ich, indem ich von der Diphenylpropionsäure ausging, die Bedingungen so zu gestalten, daß diese Nebenreaktion zur Hauptreaktion wird. Ich verfuhr dabei in Anlehnung an eine Vorschrift von v. Miller und Rhode[2]), welche bei ihrem Verfahren ebenfalls Schwefelsäure zur Kondensation benutzten, dabei aber die sulfurierende Einwirkung dieses Agens auf die organische Substanz möglichst zu verhindern suchten. Ich trug je 10 g der getrockneten, pulverisierten Substanz in 80 g konzentrierte Schwefelsäure von 140°, schüttelte bis zur Lösung, die nach kurzer Zeit eintrat, und goß dann die Masse auf gestoßenes Eis. Die weitere Aufarbeitung erfolgte in derselben Weise, wie ich schon bei der Diphenylacrylsäure, S. 34, ausführlich geschildert habe. Da ich aber auf diesem Wege nur minimale Spuren von Phenylindon erhielt, ging ich ganz systematisch vor und untersuchte in einer Reihe von Parallelversuchen den Einfluß der Konzentration der benutzten Schwefelsäure auf die kondensierende Wirkung. Je 1 g Diphenylpropionsäure wurden in einem Reagensglase abgewogen, mit Schwefelsäure übergossen und 4 Stunden lang auf 50—60° erwärmt. Zum ersten Versuch benutzte ich rauchende Schwefelsäure, zum zweiten gewöhnliche konzentrierte Säure, während ich zum dritten und vierten Versuche eine im Verhältnis 4 : 1 bezw. 3 : 2 mit Wasser verdünnte Säure verwen-

[1]) Vergl. B. **25**, 2128.
[2]) Vergl. B. **25**, 2095.

dete. Nur im ersten Falle, also bei Verwendung rauchender Säure, erhielt ich winzige Mengen von kleinen Krystallen; es gelang aber nicht, dieselben umzukrystallisieren. Bei allen anderen Versuchen trat Sulfurierung der gesamten Substanzmenge ein.

2. Kondensation des mit Phosphorpentachlorid erhaltenen Säurechlorides.

Ich erwärmte 2.3 g Diphenylpropionsäure mit 2.1 g Phosphorpentachlorid und destillierte, nachdem die Reaktion vollendet, das Phosphoroxychlorid ab. Das entstandene Säurechlorid löste ich in Schwefelkohlenstoff und fügte 7 g Aluminiumchlorid hinzu. Nach eintägigem Stehen zersetzte ich mit Wasser und verdünnter Salzsäure und erwärmte die ausgeschiedenen Flocken samt der Flüssigkeit. Sobald sie fest geworden, filtrierte ich sie ab, löste in Äther und schüttelte mit Soda aus. Nach Verdampfen des Lösungsmittels blieben geringe Mengen schmieriger Harze zurück, die auch nach mehrtägigem Stehen keine Neigung zum Krystallisieren zeigten. Die Sodalösung enthielt erhebliche Mengen ziemlich verunreinigter Diphenylpropionsäure. Bei einem zweiten Versuch stellte ich das Säurechlorid aus 4.5 g Säure und 4.2 g Phosphorpentachlorid unter Verwendung von Chloroform als Lösungsmittel dar. Dieses reinigte ich durch Vakuumdestillation und kondensierte mit 10 g Aluminiumchlorid wie eben beschrieben. Das Ergebnis war das gleiche wie beim vorhergehenden Versuch. Der größte Teil der Säure wurde wiedergewonnen, die Ätherlösung ergab Schmieren, in denen sich etwa entstandenes Indon nicht nachweisen ließ.

3. Darstellung aus dem mit Thionylchlorid erhaltenen Säurechloride.

Das aus 10 g Diphenylpropionsäure und 20 g Thionylchlorid erhaltene und durch Vakuumdestillation gereinigte Säurechlorid[1]) spült man mit sorgfältig gereinigtem Schwefel-

[1]) Genaueres s. S. 22.

kohlenstoff aus der Vorlage in einen kleinen Kolben und gibt noch soviel Lösungsmittel zu, daß das Volumen ca. 50 ccm beträgt. Dann versetzt man unter Umschütteln mit 30 g gepulvertem Aluminiumchlorid in kleinen Portionen, verbindet, nachdem die Hauptreaktion vorüber, mit einem Rückflußkühler, der oben ein Chlorcalciumrohr trägt, und läßt über Nacht stehen. Am nächsten Morgen zersetzt man mit verdünnter Schwefelsäure, wobei der größte Teil des Lösungsmittels durch die Reaktionswärme verdampft. Dann versetzt man mit viel Äther, schüttelt kräftig durch, wäscht zweimal mit Sodalösung (bis diese beim Ansäuern nur noch ganz geringe Trübung zeigt) und verdunstet die ätherische Lösung in offener Porzellanschale. Dabei scheidet sich das Indon als gelbliche, durch ölige Beimengungen noch etwas verunreinigte, krystallinische Masse ab. Zur Entfernung derselben preßt man das Rohprodukt vorläufig auf Ton ab. Eine Reinigung durch Umkrystallisieren ist schwierig. Am besten gelingt sie auf folgendem Wege. Man löst das Indon in Eisessig in der Wärme auf. Nach dem Erkalten versetzt man bis zur beginnenden Trübung mit Wasser und läßt einige Zeit stehen. Dabei ballen sich die durch den Wasserzusatz zuerst ausgefällten Harze zusammen und man kann sie durch Abfiltrieren leicht entfernen. Das Filtrat wird dann mit größeren Mengen Wasser versetzt. Man erhält so eine ziemlich weiße Milch, die man mit wenigen Krystallen des Rohprodukts impft und einige Tage stehen läßt, wobei man von Zeit zu Zeit den Kolben gut durchschüttelt. An Stelle von Eisessig kann man auch Alkohol verwenden. Auf diese Weise kommen die Schmieren gut heraus; aus Alkohol krystallisiert die Substanz noch viel träger. Gut, obwohl in diesem Falle mit erheblichen Substanzverlusten verknüpft, ist auch das Skraupsche Verfahren[1]). Durch Vakuumdestillation läßt sich die Substanz ebenfalls reinigen, ganz farblos wird sie aber dadurch nicht. Auffällig ist dabei der hohe Siedepunkt. Er beträgt bei 15 mm Druck 210°, während der Schmelzpunkt bei 78° liegt. Die Ausbeuten sind durchweg gute. Man erhält aus 10 g Diphenylpropionsäure

[1]) Vergl. S. 28 Anm.

auf dem eben angegebenen Wege 8.7 g Rohprodukt und 7.2 g gereinigte, destillierte Substanz, welche bei 78° schmilzt. Zu den nachfolgenden Versuchen wurde die Substanz teilweise ungereinigt verwendet, in den meisten Fällen jedoch vorher einer Reinigung durch Vakuumdestillation unterworfen. Die angegebenen Umkrystallisationsvorschriften sind das Resultat langer, mühevoller Versuchsreihen, wobei mir besonders der niedrige Schmelzpunkt des Phenylindons, seine große Krystallisationsträgheit, sowie seine Neigung, zu verharzen, viel zu schaffen machten.

4. Konstitutionsbeweis durch Oxydation zu *o*-Benzoylbenzoesäure.

Zum Beweise, daß wirklich eine Anlagerung der Seitenkette an den Benzolkern in Orthostellung bei dieser Kondensation stattgefunden, wurde ein Oxydationsversuch angestellt. Dabei wurde der Fünfring aufgespalten und es resultierte *o*-Benzoylbenzoesäure. Zu einer Lösung von 2 g Phenylindon in 10 ccm Eisessig wurden 3 g Chromsäureanhydrid zugegeben. Das Gemisch wurde 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, das Reaktionsprodukt durch Verdünnen mit Wasser abgeschieden und durch Ausfällen aus der Sodalösung gereinigt. Neutrale Produkte waren bei der Oxydation nicht entstanden. Die Säure wurde in Benzol gelöst, mit Chlorcalcium getrocknet und aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt wurde zu 127° gefunden. Eine andere, aus wäßrigem Alkohol umkrystallisierte Probe schmolz bei 110°. Zur Bestimmung des Äquivalentgewichtes wurde eine Titration vorgenommen.

0.1693 g Sbst. (wasserfrei), gelöst in 50 ccm Weingeist, verbrauchten	8.09 ccm	Barytlösung
Korrektur für den Säuregehalt des Lösungsmittels	0.08 »	»
bleiben	8,01 »	»

Faktor der Barytlösung 0.09399.

$C_{14}H_{10}O_3$. Ber. Äquivalentgewicht 226.
Gef. » 225.

Die Substanz zeigt also alle Eigenschaften der *o*-Benzoylbenzoesäure, so daß hierdurch *o*-Benzoylbenzoesäure als Oxydationsprodukt des 1-Phenyl-Hydrindons (3) nachgewiesen ist.

V. 1.3-Diphenylinden (1).

1. Darstellung und analytische Daten.

Man gibt eine aus 1.2 g Magnesium (2 Mol.), 11 g Brombenzol (3 Mol.) und 20 ccm absolutem Äther bereitete Phenylmagnesiumbromidlösung langsam zu einer eisgekühlten Lösung von 5.2 g Phenylhydrindon (1 Mol.) in absolutem (über Natrium getrocknetem) Benzol. Dabei scheidet sich ein fester, pulverförmiger, weißer Körper ab. Man schüttelt gut um und läßt über Nacht in Eis stehen. Dann zersetzt man mit verdünnter Schwefelsäure, wäscht mit Sodalösung und treibt Benzol, Äther, Brombenzol und Diphenyl mit Wasserdampf ab. Den Rückstand spült man mit Äther in ein Fraktionskölbchen und unterwirft ihn nach Verdampfen des Lösungsmittels einer Vakuumdestillation. Man erhält so in ziemlich schlechter Ausbeute ein hellgelbes, zähes Öl, das nach mehrtägigem Stehen anfängt Krystalle abzuscheiden. Läßt man ca. eine Woche stehen, so erhält man einen Brei von Krystallen, die durch einen zähen, gelblichen Kitt zusammengeklebt sind. Läßt man nun noch länger stehen, so erstarrt der Kitt schließlich zu einem festen Lack. Verreibt man dagegen, so lange er noch zäh ist, das Ganze mit sehr wenig Ligroin, so lösen sich hauptsächlich die Schmieren. Durch Abpressen auf Ton und Stehenlassen im mit Ligroin beschickten Exsiccator erhält man vollkommen farblose Krystalle. Impft man mit diesen das bei einem weiteren Versuch erhaltene Rohprodukt, so läßt sich dieses auch ohne Vakuumdestillation zum Krystallisieren bringen und, wie oben angegeben, nach der Skraupschen Methode reinigen. Zahllose Versuche, die Substanz umzukrystallisieren, scheiterten an ihrer großen Löslichkeit, sowie an ihrer beispiellosen Krystallisationsträgheit. Endlich gelang es mir, mit folgender Methode mein Ziel zu erreichen. Ich löste die Substanz in Eisessig und fügte ca. ein Fünftel seines Volumens rauchende

Salzsäure hinzu. Dann verdünnte ich mit Wasser bis zur beginnenden Trübung, impfte mit einigen Krystallen und schüttelte kräftig um. Nachdem die Lösung wieder klar geworden und sich die Krystalle abgeschieden hatten, versetzte ich wieder mit Wasser bis zur beginnenden Trübung, ließ nach kräftigem Schütteln stehen und verfuhr so weiter, bis der größte Teil der Substanz ausgefällt war. Doch muß ich dazu bemerken, daß dieses Verfahren nur dann zum Ziele führt, wenn man schon genügend vorgereinigte Substanz verwendet. Eine von mir befürchtete Anlagerung von Chlorwasserstoff an die Doppelbindung findet dabei nicht statt, denn eine mit dem auskrystallisierten Produkt ausgeführte Prüfung auf Chlor fiel negativ aus. Es ist dies gleichzeitig ein Beweis dafür, daß der Körper keine Hydroxylgruppe mehr besitzt, denn diese wäre bei der angeführten Behandlung durch Chlor substituiert worden. Auf diesem allerdings etwas umständlichen Wege gelang es mir, genügende Mengen chemisch reiner Substanz zu erhalten, um die nötigen Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen auszuführen.

Analyse:

I. 0.1677 g Sbst.: 0.5788 g CO_2, 0.0886 g H_2O.
II. 0.2249 g Sbst.: 0.7744 g CO_2, 0.1232 g H_2O.

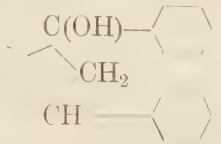
$C_{21}H_{16}$	Ber.	C 94.0,	H 6.0.
	Gef. I.	» 94.1,	» 5.9.
	II.	93.9,	6.1.

Zwei Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefrierpunktsmethode mit Benzol als Lösungsmittel ergaben:

$C_{21}H_{16}$.	Ber. Molekulargewicht	268.
	Gef. »	261.
	» »	257.

Der Schmelzpunkt der reinen Substanz ist 70°. Sie ist sehr leicht löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich dagegen in Wasser. Sie ist ungesättigt, da sie Brom in Chloroformlösung augenblicklich entfärbt, dagegen reagiert sie mit Permanganat in Acetonlösung auffälligerweise verhältnismäßig langsam. Die verschiedenen mit dem oberflächlich gereinigten Rohprodukt vorgenomme-

nen Prüfungen auf die Hydroxylgruppe fielen alle negativ aus, ein Zeichen, daß nicht mehr der tertiäre Alkohol,

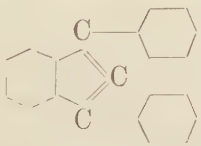


sondern der ungesättigte Kohlenwasserstoff Diphenylinden vorliegt.

2. Bromierungs- und Bromwasserstoffabspaltungsversuche.

Die Bromierung wurde unter ganz besonderen Vorsichtsmaßregeln ausgeführt, da ein Vorversuch keine krystallinischen Produkte ergeben hatte. Da ich durch einen weiteren Vorversuch gefunden hatte, daß sich der Endpunkt der Reaktion an der Entfärbung der Bromlösung nicht feststellen läßt, weil die gleichzeitig auftretenden stark gefärbten Harze die Bromfärbung völlig verdecken, ging ich von gewogenen Mengen Substanz aus, die ich mit der äquivalenten Menge einer Bromlösung von bekanntem Gehalte versetzte. Ich wog in einem kleinen Kolben 1.213 g Diphenylinden ab, löste in Chloroform und ließ eine Lösung von 1 ccm Brom auf 50 ccm Chloroform unter Kühlung zutropfen. Nachdem ich so 11.07 ccm zugegeben hatte (theoretisch erforderlich gewesen wären 12.07 ccm), kündete mir das Auftreten von Bromwasserstoffnebeln, daß nunmehr eine Substitution vor sich gehe. Ich unterbrach deshalb die Bromzugabe und ließ das Lösungsmittel abdunsten. Als Rückstand blieb ein graugelb gefärbter Lack; krystallinische Produkte waren nicht zu erhalten. Auch die Anwendung eines großen Bromüberschusses lieferte keine Krystalle.

Ferner wurde versucht aus dem obigen Rohprodukt der Bromierung unter Bromwasserstoffabspaltung zu einem Körper von der Formel



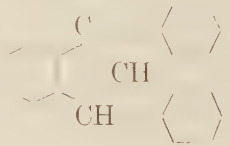
zu gelangen.

Es wurden deshalb 0.6 g des obigen Bromadditionsproduktes mit 6 g Pyridin im Bombenrohr 4 Stunden lang auf 130° erhitzt. Beim Aufarbeiten des Gemisches erhielt ich einen ähnlichen, nur etwas heller gefärbten Lack. Ebensowenig ergab Kochen mit alkoholischer Kalilauge ein besseres Resultat.

3. Reduktions- und Oxydationsversuche.

Die Reduktion wurde mit Natriumamalgam und metallischem Natrium in absolut alkoholischer Lösung sowie mit Zink in Eisessig vorgenommen. Die besten Resultate lieferte folgendes Verfahren: Ich löste 0.4 g Diphenylinden in 15 ccm absolutem Alkohol, also etwa der doppelten erforderlichen Menge, und versetzte portionsweise mit 0.3 g metallischem Natrium. Die anfangs sehr heftige Reaktion wurde durch Kühlen gemäßigt. Da die letzten Anteile jedoch sich sehr langsam lösten, erwärmte ich zum Schluß auf dem Wasserbade noch ca. eine Stunde; der dabei verdampfende Alkohol wurde ersetzt. Dann ließ ich bis auf 5 ccm eindunsten und gab 20 ccm Wasser hinzu. Dabei schied sich das Reaktionsprodukt in weißen Flocken ab. Ich nahm diese in Äther auf, wusch die ätherische Lösung erst mit Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure und ließ den Äther abdunsten. Den öligen Rückstand versetzte ich mit etwas Benzol. Beim Eindunsten der Benzollösung schied sich die Substanz krystallinisch ab. Sie wurde auf Ton abgepreßt und nach dem mehrfach erwähnten Skraupschen Verfahren mit Benzol gereinigt. Sie zeigte nunmehr den Schmp. 135—140°. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus verdünntem Aceton stieg der Schmelzpunkt auf 154°. Das Produkt ist ein farbloser, in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser unlöslicher Körper, der vollständig permanganatbeständig ist. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt er keine charakteristische Färbung.

Die Oxydation des Körpers



führt, wie zu erwarten, zum *o*-Dibenzoylbenzol. Man löst 1 g Substanz in 15 ccm Eisessig und fügt eine Lösung von 2 g Chromsäureanhydrid in ganz wenig Wasser tropfenweise hinzu. Dann erwärmt man die Mischung noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade und gießt nach dem Abkühlen in viel Wasser. Die sich abscheidenden Flocken werden mit Äther aufgenommen und mit Wasser und mit Sodalösung gewaschen. Die ätherische Lösung hinterläßt beim Eindunsten ca. 0.8 g Rohprodukt. Eine Probe davon löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit genau derselben Färbung auf wie *o*-Dibenzoylbenzol und zeigt den Schmp. 141°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin ist die Substanz vollständig farblos und schmilzt bei 145—146°, dem Schmelzpunkt von *o*-Dibenzoylbenzol. Die Identität des Oxydationsproduktes mit diesem Körper wurde außerdem noch durch die Mischprobe und die Analyse erwiesen.

Analyse:

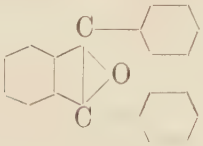
0.3122 g Sbst.: 0.9619 g CO_2, 0.1357 g H_2O.

$C_{20}H_{14}O_2$. Ber. C 83.9, H 4.9.

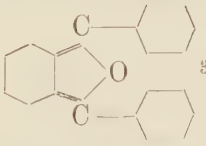
Gef. » 84.03, » 4.86.

4. Darstellung von *o*-Dibenzoylbenzol.

Das zum Vergleich benötigte *o*-Dibenzoylbenzol wurde auf folgendem Wege dargestellt. Durch Behandeln von Phthalsäureanhydrid und Benzol mit Aluminiumchlorid wurde *o*-Benzoylbenzoesäure gewonnen [1]). Diese wurde nach dem Verfahren von Ullmann [2]) mit Zink in Eisessiglösung zum Phenylphthalid reduziert, das durch Verreiben mit stark verdünnter Essigsäure von den mit ausfallenden Zinksalzen gereinigt wurde. Mit Phenylmagnesiumbromid ergab dieses Keton einen intensiv gelb gefärbten Körper von der Formel



oder



[3]).

[1]) Vergl. Graebe u. Ullmann, A. **291**, 9.

[2]) Vergl. A. **291**, 23.

[3]) Vergl. Haller u. Guyot, C. r. **139**, 9 und Guyot u. Catel, C. r. **140**, 1348.

Statt nun, wie Guyot und Catel angeben, diesen Körper durch Reduktion in das *o*-Dibenzylbenzol, $C_6H_4(CH_2.C_6H_5)_2$ [1,2], zu verwandeln und dann erst einer Oxydation zu unterwerfen, oxydierte ich den gelben Körper direkt und erhielt so auf etwas kürzerem Wege die gesuchte Verbindung, die mit allen ihren Eigenschaften mit den in der obigen Literatur angegebenen übereinstimmt. 1 g der gelben Verbindung löst man in 10 ccm Eisessig und fügt eine Lösung von 1 g Chromsäureanhydrid in möglichst wenig Wasser tropfenweise hinzu. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade gießt man das Reaktionsgemisch in Wasser. Dabei scheidet sich das *o*-Dibenzoylbenzol aus, das, aus Eisessig umkrystallisiert, bei 145 – 146° schmilzt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung in der Kälte mit hellgelber Farbe auf, die einen leichten Stich ins Bräunliche aufweist. Erhitzt man schnell bis zum beginnenden Sieden, so wird die Lösung erst rosa, dann burgunderrot, rotviolett und zuletzt trübe violett, dagegen zeigt sie nicht, die für den Körper

charakteristische blaue Fluorescenz.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom April 1909 bis Februar 1911 im Laboratorium des chemischen Instituts der Universität Halle auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Vorländer ausgeführt.

Ich möchte nicht unterlassen, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Vorländer für seine liebenswürdige Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Rudolf Czensny, bin am 2. März 1884 zu Ohlau in Schlesien geboren und besuchte in meiner Heimatstadt das humanistische Gymnasium, das ich Ostern 1905 mit dem Zeugnis der Reife verließ, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Während des Sommer-Semesters 1905 studierte ich in Freiburg i. B. Von dort ging ich nach Leipzig und blieb daselbst bis zum Winter-Semester 1908-09. Hier bestand ich am 23. Januar 1908 das anorganische und am 28. Januar 1909 das organische Verbandsexamen. Mit Schluß des Semesters verließ ich Leipzig, um in Halle mit der Promotionsarbeit zu beginnen, die ich im Februar 1911 beendete. Seitdem bin ich in Berlin als Angestellter der Deutschen Chemischen Gesellschaft bei der Beilstein-Redaktion tätig. Das Rigorosum bestand ich am 4. März 1912.

Meine Lehrer waren:

in Freiburg:

Himstedt, Meyer, Steinmann, Willgerodt,

in Leipzig:

Credner, Dahms, Deussen, Fischer, Hantzsch, Ley, Luther, Pfeffer, Rassow, Schall, Stobbe, Wagner, Wiener,

in Halle:

Dorn, Goldschmidt, Menzer, Meumann, Philippson, Tubandt, Vorländer.

Ihnen allen bin ich zu großem Danke verpflichtet.